

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1910-1911

N° 3

RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES
DIPROPYLACÉTIQUE ET DIISOAMYLACÉTIQUE

THÈSE

POUR L'OBTENTION

du *Diplôme de Docteur de l'Université de Paris*
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 22 décembre 1910

PAR

M. G. A. ALLIOT

Pharmacien de 1^{re} classe,
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie.
Licencié ès sciences,
Ancien Interne des Hôpitaux de Paris.

Jury : MM. { BÉHAL, *Président.*
 { MOUREU, *Professeur.*
 { VALEUR, *Agrégé.*

PARIS

PAUL DUPONT, ÉDITEUR

4, RUE DU BOULOI (1^{er})

1910

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Année 1910-1911

N° 3

**RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES
DIPROPYLACÉTIQUE ET DIISOAMYLACÉTIQUE**

THÈSE

POUR L'OBTENTION

du Diplôme de Docteur de l'Université de Paris
(PHARMACIE)

Présentée et soutenue le 22 décembre 1910

PAR

M. G. A. ALLIOT

Pharmacien de 1^{re} classe,
Lauréat de l'École supérieure de Pharmacie.

Licencié ès sciences,
Ancien Interne des Hôpitaux de Paris.



Jury : MM. { *BÉHAL, Président.*
MOUREU, Professeur.
VALEUR, Agrégé.

PARIS

PAUL DUPONT, ÉDITEUR

4, RUE DU BOULOI (1^{er})

1910

UNIVERSITÉ DE PARIS

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

Administration . . .	{	GUINGARD, Directeur, Membre de l'Institut, O *, I.	
		BOUCHARDAT, Assesseur, O *, I.	
		E. MUSSON, Secrétaire, I.	
Professeurs	{	BOUCHARDAT, O *, I.	Hydrologie et minéralogie.
		GUIGNARD, Membre de l'Institut, O *, I.	Botanique générale.
		VILLIERS, I.	Chimie analytique.
		BOURQUELOT, *, I.	Pharmacie galénique.
		GAUTIER, *, I.	Chimie minérale.
		RADAIS, I.	Cryptogamie.
		BÉHAL, O *, I.	Toxicologie.
		PERROT, *, I.	Matière médicale.
		COUTIÈRE, I.	Zoologie.
		BERTHELOT, I.	Physique.
		GRIMBERT, I.	Chimie biologique.
Professeurs honoraires	{	MOUREU, *, I.	Pharmacie chimique.
		LEBEAU, I.	Toxicologie.
Agrégés en exercice .	{	MARCHAND, I.	
		JUNGFLEISCH, O *, I.	
		GUERBET, I.	
		DELÉPINE, I.	
		VALEUR, A.	
		BOUGAULT, A.	
		TASSILLY, I.	
		GUÉRIN, I.	
		GUÉGUEN, I.	
		LUTZ, I.	
Chefs des travaux pratiques	{	HÉRISSEY, I.	
		DEFACQZ, I.	Chimie générale.
		COUSIN, I.	Chimie analytique.
		SOUÈGES, A.	Micrographie.
		MOURLOT, A.	Physique.
	{	BARTHELAT, I.	Microbiologie.

Chef du Laboratoire des examens pratiques : M. JAVILLIER, A.

Bibliothécaire en chef : M. DORVEAUX, I.

A

Monsieur le Professeur BÉHAL

*Hommage respectueux
et reconnaissant.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A mon Maître dans les Hôpitaux

Monsieur le Dr F. LABADIE-LAGRAVE

*Hommage de profonde gratitude
et sincère attachement.*

RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES

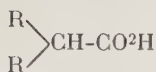
DIPROPYLACÉTIQUE ET DIISOAMYLACÉTIQUE

RECHERCHES SUR LES ALDÉHYDES

DIPROPYLACÉTIQUE ET DIISOAMYLACÉTIQUE

INTRODUCTION

Les méthodes les plus fréquemment suivies en vue de la préparation synthétique des homologues disubstitués symétriques, soit de l'acide acétique, soit de l'acétone ordinaire, répondant aux schémas :

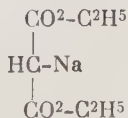


et



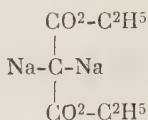
utilisent comme matières premières les éthers maloniques et cyanacétiques ou les éthers acétylacétiques.

L'éther malonique (malonate d'éthyle (1), mis en présence de sodium dans un solvant neutre, ou de l'éthylate de sodium en solution alcoolique forme, comme on sait, avec un premier atome de l'élément alcalin, d'abord un dérivé monosodé :



(1) VAN T'HOFF, *D. ch. G.*, t. 7, p. 1383; 1874. — CONRAD, *Lieb. Ann.*, t. 204, p. 121; 1879.

puis, avec un second atome, un dérivé disodé :



Ces dérivés, par une sorte de double décomposition, échangent facilement leurs atomes de sodium contre un ou deux restes hydrocarbonés, quand on les traite par des iodures alcooliques. Les éthers ainsi obtenus conduisent, par saponification, à des acides maloniques substitués, qui se décomposent par la chaleur avec départ d'anhydride carbonique, en donnant naissance : pour les dérivés monosubstitués, aux homologues à formule linéaire de l'acide acétique ; pour les dérivés disubstitués, aux homologues à chaîne ramifiée du même acide.

L'éthercyanacétique (1) $\text{CN-CH}^2\text{-CO}^2\text{C}^2\text{H}^5$, possède des propriétés en tous points comparables à celles de l'éther malonique, et permet d'obtenir, après saponification ménagée, des acides mono- et dialcoylcyanacétiques. Ceux-ci, chauffés, perdent de l'anhydride carbonique et donnent naissance aux nitriles acétiques mono- et disubstitués, dont l'hydratation engendre les acides auxquels aboutit l'alcoylation de l'éther malonique lui-même.

Quant à l'éther acétylacétique (2), son groupement $\text{—CH}^2\text{—}$ manifeste la même réactivité vis-à-vis du sodium, et permet aussi la préparation de ses homologues mono- et disubstitués. Les éthers acétylacétiques substitués sont susceptibles de fournir, suivant deux processus différents de saponification, soit les homologues mono- et dialcoylés de l'acétone ordinaire, soit les homologues mono- et dialcoylés de l'acide acétique.

En définitive, lorsqu'on utilise ces divers agents pour la synthèse progressive, on arrive, dans le plus grand nombre des cas, à des composés à fonction acide. Il existe aujourd'hui un certain nombre de méthodes qui permettent, à partir des éthers sels dérivés de ces acides, de préparer : par réduction, des alcools primaires (Bouvault et Blanc), et par suite les aldéhydes correspondantes ; et par la méthode de Grignard, des alcools tertiaires ; on peut, en un mot,

(1) L. HENRY, *C. R.*, t. 104, p. 1618. — A. HALLER, *C. R.*, t. 104, p. 1626 et t. 106, p. 1083.

(2) *Lieb. Ann.*, t. 186, p. 220 et t. 192, p. 153.

au moyen d'un acide monobasique, en passant par son éther, développer l'histoire de la série correspondante.

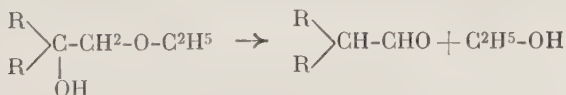
Mais si, dans la pratique, la première substitution sur le groupement méthylénique des éthers déjà cités, s'effectue avec un rendement convenable, il n'en est pas de même pour la substitution faite sur le deuxième atome d'hydrogène. On peut signaler comme exemple l'impossibilité de préparer l'éther diisobutylacétique, en faisant réagir le bromure d'isobutyle sur l'éther isobutylacétique sodé (1). Lorsque la deuxième substitution est possible, elle n'est jamais complète, et par suite, on a finalement un mélange de produits monoalcoylés et dialcoylés, dont la séparation exacte par voie purement physique est souvent irréalisable.

La possibilité d'obtenir des dérivés à chaîne ramifiée est donc assez réduite, lorsqu'on a recours aux méthodes précédentes par alcoylation progressive et, à ce point de vue, le procédé de préparation des aldéhydes, décrit par MM. Béhal et Sommelet (2) semble donner des résultats plus sûrs pour l'obtention ultérieure des acides dialcoylacétiques et de leurs dérivés. Suivant cette méthode, on soumet tout d'abord l'éther éthoxyacétique à l'action des dérivés organomagnésiens de Grignard ; dans ces conditions, la fonction éther-sel subit la transformation habituelle en fonction alcool ter-

tiaire symétrique $C^2H^5-O-CH^2-C \begin{matrix} \nearrow R \\ \searrow OH \\ \nearrow R \end{matrix}$.

Les alcools tertiaires (alcoxyalcools) ainsi obtenus sont en réalité les éthers oxydes éthyliques de la fonction primaire des glycols primaires tertiaires homologues du premier terme, le glycol isobutylénique $\begin{matrix} CH^3 \\ CH^3 \end{matrix} > C-CH^2-OH$. Si ensuite on les chauffe avec cer-

tains agents acides, susceptibles de réagir comme déshydratants, tels que l'acide oxalique desséché ou l'acide formique cristallisable, ils perdent les éléments d'une molécule d'alcool, et se transforment en aldéhydes homologues disubstitués de l'aldéhyde acétique :



Si l'on compare cette méthode à la méthode de synthèse par

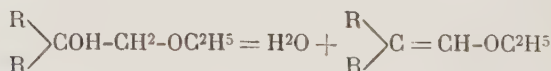
(1) M^{lle} G. FREYRON, *Ann. Chim. Phys.* (8), t. 19, p. 554.

(2) BÉHAL et SOMMELET, *Bull. Soc. Chim.* (3), t. 31, p. 300 ; 1904.

alcoylation à partir des éthers maloniques, on voit qu'elle lui est supérieure pour l'obtention de dérivés à chaîne ramifiée : d'abord par sa marche plus rapide, puisque, dès le premier stade, le composé obtenu possède la chaîne ramifiée que l'on cherche ; ensuite par ce fait que le produit obtenu dans le premier stade est un aldéhyde, le composé le plus difficile à obtenir avec un bon rendement et celui dont la molécule est beaucoup plus plastique que celle de l'acide correspondant, et qui de plus est intermédiaire entre les représentants essentiels de la série, l'acide lui-même et l'alcool primaire ayant la même chaîne carbonée.

C'est en vue de fixer d'une façon précise les conditions d'application de cette méthode synthétique que j'ai entrepris l'étude de quelques termes des séries dérivées des aldéhydes diprophylacétique $\begin{smallmatrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix} > \text{CH-CHO}$ et diisoamylacétique $\begin{smallmatrix} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{C}^5\text{H}^{11} \end{smallmatrix} > \text{CH-CHO}$, qui dérivent respectivement du dipropyléthoxyméthylcarbinol $\begin{smallmatrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{smallmatrix} > \underset{\text{OH}}{\text{C}} - \text{CH}^2 - \text{OC}^2\text{H}^5$, et du diisoamyléthoxyméthylcarbinol $\begin{smallmatrix} \text{C}^5\text{H}^{11} \\ \text{C}^5\text{H}^{11} \end{smallmatrix} > \underset{\text{OH}}{\text{C}} - \text{CH}^2 - \text{OC}^2\text{H}^3$.

La transformation de ces alcoxyalcools en aldéhydes peut être interprétée de deux manières différentes. Suivant une première hypothèse, ces alcools donneraient d'abord, à la suite d'une déshydratation pure et simple, naissance à l'éther oxyde d'un émol, suivant l'équation :



puis, sous l'influence de l'acide employé, il y aurait hydrolyse de cet éther oxyde avec mise de l'émol qui s'isomériserait spontanément en aldéhyde :



Dans la deuxième hypothèse, on peut admettre que l'alcoxyalcool perd en premier lieu une molécule d'alcool aux dépens de la fonc-

a) Action du bromure d'éthylmagnésium. Diméthyl-2.8-propyl-5-ol-5₁-nonane ;

b) Hydrogénation par la méthode de Sabatier. Alcool diisoamyl-éthylque et dérivés ;

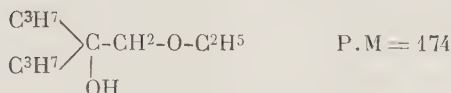
c) Oxydation : acide diisoamylacétique. Chlorure, éthers, amide et anilide dérivés de cet acide.

CHAPITRE PREMIER

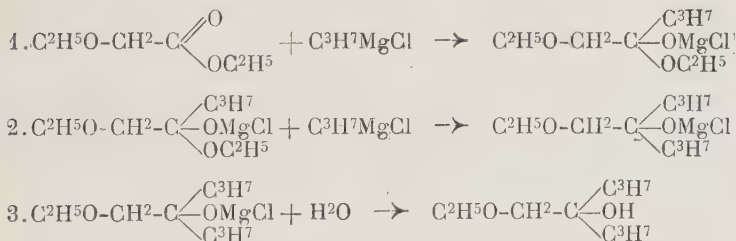
DÉRIVÉS DE L'ALDÉHYDE DIPROPYLACÉTIQUE

Préparation du dipropyléthoxyméthylcarbinol

Éthoxyméthyl-4-heptanol-4.



On obtient cet alcool tertiaire par condensation de l'éthoxyacétate d'éthyle avec le chlorure de propylmagnésium (1). La série des réactions qui lui donne naissance est la suivante :



L'éthoxyacétate d'éthyle employé a été obtenu suivant le procédé de Heintz (2) en faisant réagir l'éthylate de sodium en solution alcoolique sur le monochloracétate d'éthyle. On obtient en éther bouillant à 154-158° sous la pression normale un rendement de 67 0/0 du rendement théorique.

Sa transformation en alcool tertiaire a été réalisée de la façon

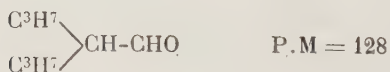
(1) SOMMELET. *Thèse Doct. Sc.*, 1906, p. 44.

(2) *Lieb. Ann.* t. 129, p. 40.

suivante : dans un ballon muni d'un tube à brome et surmonté d'un réfrigérant disposé à reflux, on introduit 24 gr. de magnésium en tournure; par le tube à brome, on ajoute successivement de petites quantités d'éther sec et de chlorure de propyle. On chauffe légèrement le ballon, et on amorce la réaction en y introduisant un cristal d'iode. On tempère, s'il en est besoin, la marche de l'opération par des additions nouvelles d'éther sec, et on continue d'ajouter du chlorure de propyle jusqu'à ce qu'on en ait employé 78^{gr},50. La réaction étant incomplète à froid, on chauffe pendant deux heures au bain-marie, pour faciliter la disparition du magnésium; on laisse ensuite refroidir. Dans le liquide, on fait tomber goutte à goutte 66 gr. d'éthoxyacétate d'éthyle. L'addition doit être faite avec ménagement, car la réaction est assez vive. Quand la totalité de l'éther-sel a été introduite, on chauffe de nouveau pendant deux heures au bain-marie. On laisse refroidir et l'on décompose le magnésien obtenu sous forme d'une masse pâteuse en le versant sur la glace pilée. Il se fait un abondant dépôt de magnésie, on ajoute de l'acide sulfurique au dixième jusqu'à dissolution complète; puis on fait trois épaissements par l'éther. On lave l'éther au bicarbonate de potassium en solution aqueuse au dixième, puis à l'eau. On distille l'éther décanté; le résidu est mis à bouillir deux heures avec 125 cc. d'une solution alcoolique concentrée de potasse à 24 0/0, pour détruire l'éthoxyacétate d'éthyle qui n'a pas réagi. On distille l'alcool, on reprend par l'eau et l'éther; on lave l'éther à l'acide sulfurique dilué pour enlever l'alcali, puis à l'eau. On sèche l'éther décanté sur du sulfate de sodium anhydre et on distille cet éther. On purifie le résidu par distillation sous pression réduite; après deux rectifications, on obtient 55 gr. d'un liquide bouillant à 85-86° sous 12 mm., et à 199-201° sous la pression normale. Le rendement est de 63 0/0 du rendement théorique.

Préparation de l'aldéhyde dipropylacétique

Méthylal-1-heptane.



L'aldéhyde dipropylacétique a été préparée en faisant réagir sur le dipropyléthoxyméthylcarbinol l'acide formique cristalli-

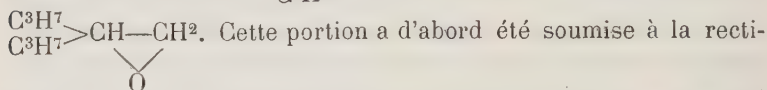
sable (1). Dans un ballon surmonté d'un tube de verre mince fonctionnant comme réfrigérant, on fait bouillir pendant six heures à feu nu 52 gr. d'alcool tertiaire et 36 gr. d'acide formique (2 molécules $\frac{1}{3}$ pour 1 molécule d'alcool). Le liquide se colore en brun clair ; après refroidissement, on verse sur de la glace ; on neutralise partiellement par 50 cc. de lessive de soude, puis on achève la neutralisation avec du bicarbonate de sodium ; on fait trois épuisements par l'éther. L'éther est lavé, décanté et séché sur le sulfate de sodium anhydre. On distille l'éther dans un ballon surmonté d'une colonne à fractionner de Vigreux, pour éviter l'entraînement de l'aldéhyde par la vapeur d'éther, puis le résidu est traité par le double de son volume de la solution commerciale de bisulfite de soude ; on agite pendant une heure, puis on laisse vingt-quatre heures en contact. Le mélange forme deux couches, l'une surnageante contenant l'alcool tertiaire non transformé, l'autre aqueuse baignant la combinaison bisulfitique de l'aldéhyde ; cette combinaison s'est déposée sous forme gélatineuse, elle est très soluble dans l'eau et il suffit d'en ajouter une très petite quantité pour qu'elle disparaisse. On enlève au moyen de l'éther les composés non aldéhydiques qui ne se sont pas combinés au bisulfite de soude ; on a donc, d'une part une solution aqueuse, d'autre part une liqueur éthérée.

1° *Solution aqueuse aldéhydique.* — La solution de la combinaison bisulfitique est décomposée en ajoutant du carbonate de sodium jusqu'à franche alcalinité. L'aldéhyde mise en liberté surnage ; on distille une partie de la liqueur aqueuse et l'aldéhyde est entraînée par la vapeur d'eau. On épuise le distillat par l'éther, on sèche sur le sulfate de sodium anhydre, et on évapore finalement le solvant. Le résidu, distillé sous pression réduite, donne un liquide incolore passant à 54-60° sous 13 mm. Dans une nouvelle distillation, l'aldéhyde bout à 159-161° sous la pression normale. On en a recueilli 23 gr., soit 40 0/0 du rendement théorique.

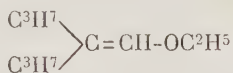
2° *Solution éthérée des produits non aldéhydiques.* — L'éther contenant les produits non aldéhydiques est lavé à l'eau, séché sur le sulfate de sodium anhydre, et évaporé. En vue de déterminer la nature des composés présents dans ce résidu, on l'a soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite ; on a pu

(1) SOMMELET. *Thèse Doct. Sc.*, 1906, p. 70.

isoler ainsi une première fraction formée d'aldéhyde dipropylacétique qui provient probablement de la dissociation de la combinaison bisulfite, une portion moyenne bouillant à 60-65° sous 12 mm., et une portion à point d'ébullition plus élevé constituée par l'alcool tertiaire non modifié. La partie moyenne (60-65° sous 12 mm.) a été examinée avec soin en vue de rechercher si elle contenait un des deux composés intermédiaires théoriquement possibles, et susceptibles de prendre naissance au cours de la transformation de l'alcool tertiaire en aldéhyde, c'est-à-dire l'éther oxyde vinylique $\begin{matrix} \text{C}^3\text{H}^7 \\ \text{C}^3\text{H}^7 \end{matrix} > \text{C} = \text{CH} - \text{OC}^2\text{H}^5$ ou l'oxyde d'éthylène



ification sous la pression normale, et bout après plusieurs distillations vers 174-176°. Elle possède une odeur assez pénétrante et un peu spéciale; mise en solution dans le sulfure de carbone, elle fixe facilement le brome par addition; elle décolore instantanément une solution diluée de permanganate de potassium. Ces propriétés sont celles des composés non saturés, et tendraient à faire attribuer à ce composé la formule suivante :



Mais une étude un peu attentive de ce produit ne permet pas d'affirmer son homogénéité. Il réduit, en effet, à chaud le nitrate d'argent ammoniacal et recoloré à froid le réactif de Schiff, lentement et faiblement dans les deux cas il est vrai, si on compare les réactions obtenues à celles que fournit l'aldéhyde dipropylacétique elle-même, mais sans qu'on puisse dire si la lenteur d'apparition du résultat ou sa faiblesse d'intensité dépendent de la présence d'une faible quantité d'aldéhyde dans le produit examiné, ou de la transformation lente de ce dernier en aldéhyde sous l'action un peu prolongée des réactifs. En effet, les déterminations d'ordre physique ou analytique semblent indiquer la non homogénéité.

L'étude de la réfraction moléculaire de ce composé a donné les résultats suivants :

$$\text{Densité à } 18^\circ_4 = 0,83875$$

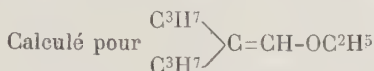
L'indice de réfraction a été pris au moyen de l'appareil de

Pulfrich à la température de 20°, et par rapport à la raie D du sodium.

La déviation trouvée est 50°,6. L'indice correspondant est donné par la table $n=1.42795$.

En appliquant la formule de Lorenz et Lorentz, on a :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \times \frac{M}{d} = 47,84$$



10 atomes de carbone simplement liés.....	2,501 = 10 = 25,010
20 atomes d'hydrogène.....	1,051 × 20 = 21,02
1 atome d'oxygène d'éther oxyde.....	1,673
1 double liaison.....	1,707

d'où RM. calculé = 49,41

La cryoscopie dans le benzène a conduit aux résultats suivants :

Substance.....	0,3465
K.....	49 (pour le benzène)
α	— 0°,73

d'où : $M = \frac{K\rho}{\alpha d} = 158$

Calculé pour $\text{C}^{10}\text{H}^{20}\text{O} = 156$

La valeur de la réfraction moléculaire conduirait donc à penser que le composé n'est pas l'éther oxyde vinylique, tandis que la cryoscopie conduirait à l'affirmation contraire.

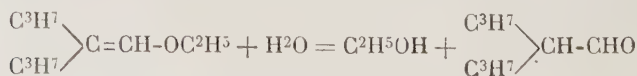
L'analyse élémentaire n'a jamais donné de nombre correspondants à la composition centimale de cet éther oxyde. On a opéré avec trois fractions différentes.

	I		II		III	
	1	2	3	4	5	
Substance....	0,2993	0,3565	0,3844	0,3676	0,2176	
CO ²	0,7545	0,8587	1,0017	0,9557	0,5902	
H ² O.....	0,3278	0,3695	0,4286	0,4132	0,2619	
	Trouvé. .					Calculé pour C ¹⁰ H ²⁰ O.
C 0/0.....	68.75	68.49	71.00	70.90	73.90	76.92
H 0/0.....	12.16	11.51	12.38	12.48	12.37	12.82

	C.	H.
L'aldéhyde dipropylacétique contient pour 100..	75.00	12.50
Le dipropylacétal éthylique	71.28	12.87
Le dipropyléthoxyméthylcarbinol.	68.96	12.64
L'acide dipropylacétique.....	66.66	11.11

Le composé obtenu semble renfermer de l'aldéhyde dipropylacétique ; on peut rapprocher, en effet, de ses actions affaiblies sur le nitrate d'argent et sur la fuschine décolorée par l'acide sulfureux, le fait qu'il s'oxyde à l'air avec le temps en prenant une réaction acide. On a cherché à isoler l'acide provenant de cette altération ; dans ce but, on agite le produit avec de la lessive de soude ; il y a échauffement sensible. On épuise par l'éther. Les eaux alcalines sont traitées par l'acide chlorhydrique et épuisées par l'éther ; celui-ci, après décantation, est séché et évaporé. On recueille par distillation sous pression réduite, quelques gouttes d'un liquide passant à 80-90° sous 16 mm., et possédant l'odeur des acides gras ; la faible quantité recueillie n'a pas permis de l'identifier d'une façon certaine, mais ce doit être l'acide dipropylacétique.

La liqueur éthérée, privée ainsi des composés acides par traitement alcalin, est séchée et évaporée. On fractionne sous pression réduite et on obtient à 65-71° sous 17 mm. une portion principale : celle-ci réduit lentement à froid, plus rapidement à chaud le nitrate d'argent ammoniacal et recoloré lentement le réactif de Schiff, de même que le produit initial. On étudie alors son hydrolyse, pour chercher un argument en faveur de la présence de l'éther oxyde vinylique ; en ce cas en effet, il est à prévoir que parmi les produits de cette hydrolyse, on pourra caractériser l'aldéhyde dipropylacétique et l'alcool éthylique formés, selon l'équation :

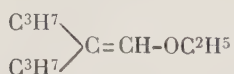


L'hydrolyse de ce composé a été effectuée en le faisant bouillir à feu nu pendant trois heures avec de l'acide sulfurique à 15 0/0 ; on entraîne par la vapeur d'eau les produits formés. Le liquide huileux surnageant est décanté et agité avec du bisulfite de soude ; on reprend par l'eau, on décompose par le carbonate de sodium et on épuise par l'éther. L'éther est séché et évaporé ; le résidu, distillé sous la pression normale, donne à 163-165° un liquide qui

recolore le réactif de Schiff et réduit à froid le nitrate d'argent ammoniacal ; c'est probablement l'aldéhyde dipropylacétique.

La couche aqueuse, privée de l'huile qui la surnageait, est distillée pour en retirer les portions les plus volatiles ; dans le distillat, on recherche l'alcool éthylique. La réduction du bichromate de potasse est influencée par la présence d'une petite quantité d'aldéhyde restée en dissolution dans l'eau ; l'essai de la production d'iodoforme donne un résultat plus net.

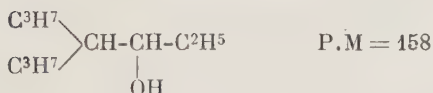
Sans qu'on puisse être absolument affirmatif, il semble cependant permis de regarder le produit bouillant à 174-176°, formé au cours de la préparation de l'aldéhyde dipropylacétique, comme contenant l'éther oxyde vinylique :



Cependant le voisinage de son point d'ébullition avec celui de l'aldéhyde qui distille à 159-161°, n'a pas permis, étant données les faibles quantités mises en œuvre, de réaliser sa purification exacte et de le caractériser de façon décisive.

Préparation du dipropylbutanol secondaire.

Propyl-4-heptanol-5.



On obtient cet alcool secondaire par condensation de l'aldéhyde dipropylacétique avec le bromure d'éthylmagnésium.

On prépare suivant la technique habituelle le bromure d'éthylmagnésium avec 37^{gr},60 de tournure de magnésium et 16^{gr},35 de bromure d'éthyle dans l'éther sec. On fait arriver peu à peu dans la solution étherée et refroidie du bromure d'éthylmagnésium 19^{gr},20 d'aldéhyde dipropylacétique diluée dans 50 cc. d'éther sec. Après réaction à froid, on chauffe deux heures au bain-marie ; on décompose le dérivé magnésien obtenu, suivant la méthode ordinaire. De l'éther évaporé, on retire un liquide qui, distillé sous pression réduite, passe à 92-95° sous 17 mm. On recueille ainsi 30 gr. d'al-

cool secondaire bouillant à 190-192° sous la pression normale.
Le rendement est de 73 0/0 du rendement théorique.

La densité à la température de 14° est :

$$D_{14} = \frac{1,11530}{1,32217} = 0,8435$$

A la température de 0° :

$$D_{00} = \frac{1,12800}{1,32217} = 0,8531$$

L'indice de réfraction a été pris à l'acide de l'appareil de Pulfrich, par rapport à la raie D du sodium.

A la température de 12°, la déviation trouvée est de 48°,27.

L'indice correspondant est donné par la table :

$$n_{12} = 1,43788$$

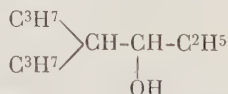
La réfraction moléculaire est donnée par la formule de Lorenz et Lorentz :

$$\text{R.M.} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

On a trouvé :

$$\text{R.M} = 49,16$$

La formule du corps envisagé étant :



on a :

10 atomes de carbone simplement liés.	$10 \times 2,501 = 25,01$
22 atomes d'hydrogène.	$22 \times 1,051 = 23,122$
1 atome d'oxygène d'oxhydrile.	1,521

d'où R.M calculé = 49,653

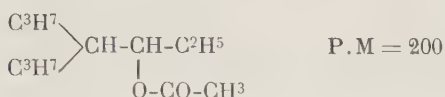
Les nombres trouvés pour l'indice théorique et l'indice expérimental correspondent bien avec la formule ci-dessus.

L'analyse élémentaire du corps a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,2532	
CO ²	0,6979	
H ² O.....	0,3161	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁰ H ²² O.
C 0/0.....	75.17	75.94
H 0/0.....	13.87	13.92

Avec cet alcool, on a préparé quatre éthers sels.

Éther acétique du dipropylbutanol.

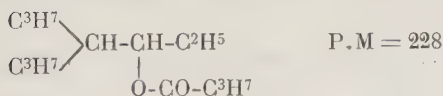


Dans un petit ballon surmonté d'un long tube, fonctionnant comme réfrigérant, on chauffe pendant quatre heures à feu nu, 3^{gr},30 d'anhydride acétique et 4^{gr},75 d'alcool secondaire. On traite le liquide refroidi par la lessive de soude diluée pour éliminer l'acide acétique et on épuise par l'éther. L'éther est lavé, décanté, séché et évaporé. Le résidu, distillé sous la pression normale, donne un liquide qui passe à 202-205°.

La combustion de ce corps a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,2325	
CO ²	0,6197	
H ² O.....	0,2590	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁸ O ² .
C 0/0.....	72.68	72
H 0/0.....	12.37	12

Éther butyrique du dipropylbutanol.



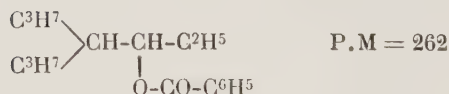
On opère comme pour l'éther acétique, en employant 7 gr. d'alcool secondaire et 6 gr. de chlorure de butyryle. En suivant le

même mode opératoire, on retire par distillation fractionnée un liquide à odeur butyrique qui passe à 110-125° sous 16 mm. On le traite par la lessive de soude diluée pour le débarrasser de l'acide butyrique. On reprend par l'éther; celui-ci lavé, séché et évaporé, laisse un résidu qu'on purifie par distillation sous la pression normale; il bout à 231-234°.

L'analyse de cet éther donne les résultats suivants :

Substance.....	0,2110	
CO ²	0,5693	
H ² O.	0,2355	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁰ O ² .
C 0/0.	73.58	73.68
H 0/0.	12.40	12.28

Éther benzoïque du dipropylbutanol.



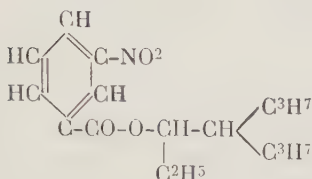
On introduit dans un ballon surmonté d'un réfrigérant disposé à reflux 3^{gr},20 d'alcool secondaire et 10 cc. de pyridine desséchée sur la baryte. On ajoute par petites portions et en refroidissant 3^{gr},40 de chlorure de benzoyle; après six heures de contact à froid, on chauffe une heure au bain-marie; on laisse refroidir et on reprend la masse par l'acide sulfurique dilué. On épuise par l'éther; la liqueur éthérée est distillée et le résidu traité par la lessive de soude diluée pour enlever l'acide benzoïque provenant du chlorure de benzoyle qui n'a pas réagi. On épuise de nouveau par l'éther; l'éther lavé et séché est alors évaporé. Le résidu, purifié par distillation sous pression réduite, donne un liquide épais passant à 175° sous 20 mm.

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

Substance.....	0,2081
CO ²	0,5998
H ² O.....	0,1880

	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{20}O^2$.
C 0/0.....	78.17	77.86
H 0/0.....	10.03	9.92

Ether métanitrobenzoïque du dipropylbutanol.



P. M = 307

On opère dans la pyridine sèche, comme pour l'éther benzoïque, en mettant en présence 3^{gr}, 20 d'alcool secondaire et 4 gr. de chlorure de métanitrobenzoyle. Le mélange se colore en rouge foncé; après six heures de contact à froid, on chauffe une heure au bain-marie, on laisse refroidir; du chlorhydrate de pyridine cristallise; on verse dans l'eau aiguillée d'acide sulfurique et on épuise par l'éther; celui-ci lavé, séché, est évaporé. Le résidu obtenu reste liquide et ne cristallise pas dans le chlorure de méthyle bouillant; on le purifie par rectification sous pression réduite et l'on recueille un liquide faiblement coloré, un peu visqueux, bouillant à 215-220° sous 17 mm.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,2215	
CO ²	0,5395	
H ² O.....	0,1754	
	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{25}NO^2$.
C 0/0.....	66.42	66.45
H 0/0.....	8.79	8.44

Le dosage d'azote a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,5286	
Volume d'azote.....	21 ^{cc} ,6	
H.....	749 mm.	
t.....	48°	
	Trouvé.	Calculé pour $C^{17}H^{25}NO^2$.
N 0/0.....	4.63	4.56

Préparation du dipropylbutène.

Propyl-4-heptène-4.



On l'obtient par déshydratation du dipropylbutanol. Pour cela, on a tout d'abord mélangé 10 gr. d'alcool secondaire avec 9 gr. de bisulfate de potasse fondu et pulvérisé; puis chauffé au bain d'huile à 180° pendant une heure, dans un ballon distillatoire. Il passe de l'eau, et entre 150 et 170° un liquide que l'on reprend par l'éther; on lave l'éther avec une solution aqueuse de bicarbonate de potassium, on sèche, on évapore.

Le résidu, distillé sous pression réduite, bout sans point fixe de 50 à 65° sous 17 mm.; le distillat semble constitué par un mélange de l'hydrocarbure cherché et de l'alcool non déshydraté.

Pour achever la déshydratation, on traite ce mélange par 10 gr. d'anhydride phosphorique, on chauffe pendant quatre heures au bain d'huile à 120°, puis on entraîne au moyen de la vapeur d'eau. Le distillat est repris par l'éther, et celui-ci est séché et évaporé. Le résidu purifié par distillation sous pression réduite, donne 4 gr. d'un produit passant à 53-55° sous 17 mm. et bouillant à 156-158° sous la pression normale.

Le rendement est de 45 0/0 du rendement théorique.

Ce carbure dissous dans le sulfure de carbone, absorbe le brome en quantité à peu près théorique, mais le composé dibromé obtenu est très instable.

Il réduit instantanément le permanganate de potasse en solution aqueuse étendue.

La densité de ce carbure à la température de 11° est :

$$D_{11^{\circ}} = \frac{1,03850}{1,32217} = 0,7853$$

A la température de 0°, elle est :

$$D_{0^{\circ}} = \frac{1,04840}{1,32217} = 0,7929$$

L'indice de réfraction a été pris à l'aide de l'appareil de Pulfrich, par rapport à la raie D du sodium.

A la température de 12°, la déviation trouvée est de 48°,52.

L'indice correspondant est donné par la table :

$$n_{12} = 1,43537$$

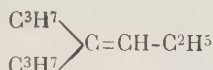
La réfraction moléculaire est donnée par la formule de Lorenz et Lorentz :

$$R.M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

On a trouvé :

$$R.M = 46,55$$

La formule du corps étant :



On a :

10 atomes de carbone simplement liés.	10 × 2,501 = 25,010
20 atomes d'hydrogène.....	20 × 1,051 = 21,02
1 double liaison.....	1,707

d'où R.M. calculé = 47,737

La différence entre la réfraction moléculaire théorique et la réfraction moléculaire trouvée provient vraisemblablement de ce fait que le carbure retient de l'oxygène.

La combustion de ce produit a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,1746	
CO ²	0,5436	
H ² O.	0,2216	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ¹⁰ H ²⁰ .
C 0/0.....	84,91	85,71
H 0/0.....	14,10	14,28

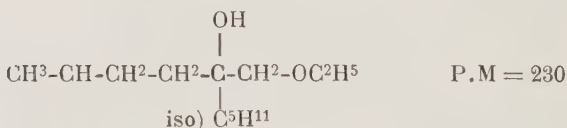
CHAPITRE II

DÉRIVÉS DE L'ALDÉHYDE DIISOAMYLACÉTIQUE

L'aldéhyde diisoamylacétique dérive du diisoamyléthoxyméthylcarbinol; la transformation a été effectuée au moyen de l'acide oxalique desséché. La quantité formée du produit intermédiaire entre l'aldéhyde et l'alcool tertiaire n'a pas été suffisante pour qu'on en entreprenne l'étude.

Préparation du diisoamyléthoxyméthylcarbinol.

Diméthyl-2.8-éthoxy-méthyl-5-nonanol-5.



On prépare cet alcool tertiaire par la condensation du chlorure d'isoamylmagnésium avec l'éthoxyacétate d'éthyle (1). On obtient le chlorure d'isoamylmagnésium en faisant réagir sur 30 gr. de tournure de magnésium, 160 gr. de chlorure d'isoamyle, en présence d'éthersec; la réaction est amorcée en chauffant légèrement le ballon. Après avoir terminé la dissolution du magnésium en chauffant deux heures au bain-marie, on ajoute par petites portions et en refroidissant 66 gr. d'éthoxyacétate d'éthyle. On chauffe ensuite deux heures au bain-marie, on laisse refroidir et on verse la masse sur de la glace pilée. On traite par l'acide sulfurique dilué et on épuise par l'éther; celui-ci est séché et éva-

(1) SOMMELET *Thèse Doct. Sc.*, 1906, p. 44.

poré. Le résidu est distillé au bain d'huile sous la pression normale jusqu'à 150°, puis on fractionne le résidu sous pression réduite. On obtient comme portion principale 67 gr. d'un liquide bouillant à 130-133° sous 16 mm., et constituant l'alcoxyalcool cherché. Le rendement atteint 58 0/0 du rendement théorique.

Préparation de l'aldéhyde diisoamylacétique.

Diméthyl-2.8-méthyl-5-nonane.



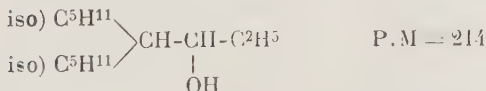
Comme on l'a mentionné plus haut, la transformation du diisoamyléthoxyméthylcarbinol en aldéhyde diisoamylacétique a été effectuée, non pas comme pour l'aldéhyde dipropylacétique au moyen de l'acide formique cristallisable, mais au moyen de l'acide oxalique desséché (1). Dans un ballon surmonté d'un long tube de verre servant de réfrigérant, on maintient pendant six heures au bain d'huile à 125°, 50 gr. d'alcool tertiaire additionné de 40 gr. d'acide oxalique sec. Après refroidissement, on dissout la masse dans l'eau et on reprend par l'éther.

On lave plusieurs fois cet éther avec une solution aqueuse de bicarbonate de potassium, on sèche et on évapore. Le résidu, soumis à la distillation sous pression réduite, donne après deux rectifications, 30 gr. d'aldéhyde à peu près pure, passant à 113-116° sous 20 mm., soit un rendement de 75 0/0 du rendement théorique.

Les caractères de ce produit ont été donnés dans la thèse de M. Sommelet (1).

Préparation du diisoamylbutanol secondaire.

Diméthyl-2.8-propyl-5-ol-5₁-nonane.



On condense l'aldéhyde diisoamylacétique avec le bromure

(1) SOMMELET, *Thèse Doct. Sc.*, 1906, p. 70-71.

d'éthylmagnésium. On prépare d'abord le bromure d'éthylmagnésium en mettant en présence 1^{gr},60 de magnésium en tournure et 7^{gr},10 de bromure d'éthyle en solution dans l'éther sec. On ajoute ensuite goutte à goutte 12 gr. d'aldéhyde diisoamylacétique, on verse sur de la glace, et on ajoute de l'acide sulfurique dilué; puis on épuise par l'éther. La liqueur éthérée est séchée et évaporée; le résidu est soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite; la fraction recueillie à 135-138° sous 20 mm. représente l'alcool secondaire cherché; on en obtient 6 gr., soit un rendement de 43 0/0 du rendement théorique.

La densité de cet alcool est à la température de 14°:

$$D_{14'} = \frac{1,12300}{1,32217} = 0,8493$$

A 0°, elle est de :

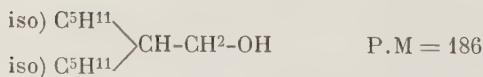
$$D_{0'} = \frac{1,14000}{1,32217} = 0,8622$$

L'analyse élémentaire donne les résultats suivants :

Substance.....	0,1911	
CO ²	0,5499	
H ² O.....	0,2442	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ³⁰ O.
C 0/0.....	78.48	78.50
H 0/0.....	14.19	14.02

Préparation du diisoamyléthanol.

Diméthyl-2.8-méthylol-5-nonane.



L'aldéhyde diisoamylacétique a été transformée en alcool diisoamyléthylique par la méthode de Sabatier, au moyen du nickel. L'appareil qui a été employé est un bloc de fonte de 0^m,40 de longueur, dans la masse duquel on a ménagé longitudinalement des trous permettant d'y introduire des tubes et un

thermomètre. Dans un tube en verre d'Iéna, on met de la ponce en gros grains, imprégnée d'oxyde de nickel, et on la maintient dans la partie médiane du tube par deux tampons de coton de verre ; on commence par réduire l'oxyde de nickel, en le chauffant à 280° dans un courant d'hydrogène sec, pendant 50 heures. On laisse alors refroidir le bloc jusqu'à 150-160°, et on fait écouler goutte à goutte avec un intervalle de quatre secondes entre deux gouttes, l'aldéhyde diisoamylacétique.

Le liquide recueilli est soumis à la distillation fractionnée sous pression réduite ; il passe de l'aldéhyde non hydrogénée, et un liquide incolore, assez visqueux, à 125-130° sous 18 mm. On est parti de 16 gr. d'aldéhyde et on obtient 7 gr. d'alcool primaire, soit un rendement de 40 0/0 du rendement théorique. On rectifie de nouveau à 121-125° sous 16 mm.

La densité de cet alcool, est à la température de 10° :

$$D_{10} = \frac{1,12200}{1,32217} = 0,8485$$

A 0°, elle est :

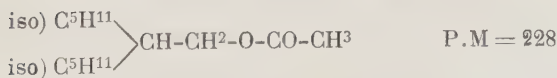
$$D_0 = \frac{1,13170}{1,32217} = 0,8559$$

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,2037	
CO ²	0,5785	
H ² O.....	0,2558	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²⁰ O.
C 0/0.....	77.45	77.41
H 0/0.....	13.95	13.97

On a préparé deux éthers de cet alcool.

Éther acétique du diisoamyléthanol.



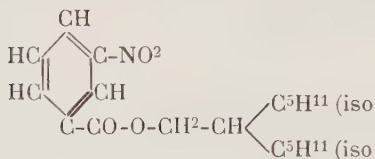
Dans un ballon surmonté d'un long tube de verre servant de réfrigérant, on chauffe pendant 4 heures à feu nu, 4 gr. d'alcool

primaire et 1^{er},50 d'anhydride acétique. On traite par l'eau alcaline le liquide de réaction, et on épuise par l'éther. L'éther, lavé avec une solution aqueuse de bicarbonate de potassium, est séché et évaporé. Le résidu, distillé sous pression réduite, donne un liquide passant à 126-129° sous 17 mm.

La combustion de cet éther donne les résultats suivants :

Substance.....	0,2060	
CO ²	0,5568	
H ² O.....	0,2301	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ¹⁴ H ²⁸ O ² .
C 0/0.....	73.72	73.68
H 0/0.....	12.41	12.28

Éther métanitrobenzoïque du diisoamyléthanol.



P. M = 335

Dans un ballon surmonté d'un réfrigérant disposé à reflux, on introduit 3^{er},50 d'alcool primaire et 10 cc. de pyridine sèche ; on ajoute alors peu à peu 4^{er},50 de chlorure de métanitrobenzoyle ; on laisse en contact à froid pendant 6 heures. La masse brunit et il cristallise du chlorhydrate de pyridine ; on chauffe alors pendant 1 heure au bain marie. On reprend la masse par l'eau aiguisée d'acide sulfurique, et on épuise par l'éther. La liqueur étherée, est traitée à plusieurs reprises par la lessive de soude diluée pour enlever l'acide métanitrobenzoïque ; on lave de nouveau l'éther à l'eau ; on le sèche et on l'évapore. Le résidu cristallise par refroidissement ; on essore les cristaux formés, et on les lave avec quelques gouttes d'éther anhydre. Pour purifier le produit, on le dissout dans le benzène bouillant, et on ajoute de l'éther de pétrole jusqu'à léger trouble, puis on abandonne en lieu frais ; il se dépose de fins cristaux sous forme d'une poussière jaunâtre, qu'on recueille et qu'on sèche dans le vide sulfurique.

L'éther métanitrobenzoïque du diisoamyléthanol fond vers 172-173° au bloc Maquenne. La faible quantité obtenue n'a pas permis d'en faire l'analyse.

Préparation de l'acide diisoamylacétique.

Diméthyl-2.8-méthylolique-5-nonane.



Cet acide a été préparé pour la première fois en décomposant par la chaleur l'acide diisoamylmalonique (1).

L'oxydation de l'aldéhyde diisoamylacétique conduit également à l'acide diisoamylacétique. Cette oxydation peut être réalisée de différentes façons.

1° *Oxydation par l'eau oxygénée.* — On abandonne plusieurs jours en contact 4 gr. d'aldéhyde diisoamylacétique et 80 gr. d'eau oxygénée à 6 volumes. On neutralise de temps en temps par quelques gouttes de lessive de soude. On ajoute alors de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide et on enlève par l'éther l'acide diisoamylacétique mis en liberté. Ce procédé ne fournit que très peu d'acide.

2° *Oxydation par le mélange chromique.* — L'oxydation chromique donne de meilleurs résultats. On dissout 50 gr. de bichromate de sodium dans 150 cc. d'eau et on ajoute 75 gr. d'acide sulfurique. Dans ce mélange refroidi, on laisse tomber goutte à goutte, et en agitant fortement, 18 gr. d'aldéhyde diisoamyl-acétique. On laisse en contact pendant 6 heures et on épuise par l'éther, après avoir étendu d'eau. La liqueur éthérée est colorée en violet foncé ; on le lave à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique à 20 0/0 pour éliminer les composés chromiques ; on sèche et on évapore l'éther. Le résidu se présente sous forme d'une masse de cristaux noyés dans un liquide violet très sirupeux. Pour en extraire l'acide diisoamylacétique, on broie le tout avec de l'ammoniaque aqueuse et on filtre ; la solution alcaline limpide est traitée par l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction franchement acide. L'acide diisoamylacétique mis en liberté surnage sous forme d'une huile, qui, par refroidissement, se prend en un gâteau cristallin ; celui-ci est recueilli, essoré, et desséché dans le vide sulfu-

(1) H. FOURNIER, *C. R.*, t. 128, p. 1288.

rique. On obtient ainsi 6 gr. d'acide diisoamylacétique, soit un rendement de 30 0/0 du rendement théorique.

3° *Oxydation à l'air*. — Le meilleur procédé d'obtention de l'acide diisoamylacétique est encore l'oxydation pure et simple par l'air, de l'aldéhyde diisoamylacétique exposé en couche mince (1); les rendements en acide sont voisins du rendement théorique. Cette méthode en effet, en plus de l'avantage qu'elle a d'éviter de nombreuses manipulations, permet de retrouver facilement la totalité de l'aldéhyde non oxydé, puisqu'une simple rectification dans le vide permet d'obtenir l'acide, à un assez grand état de pureté; les premières portions, constituées par un mélange d'aldéhyde avec une petite quantité d'acide, peuvent être de nouveau soumises à l'action de l'air. On verse donc dans un large cristalliseur de l'aldéhyde diisoamylacétique, de façon à recouvrir le fond d'une couche ayant au plus 0^{cm},5. On laisse en lieu frais pendant une semaine; au bout de ce temps, on a une masse de cristaux transparents lamellaires, retenant encore de l'aldéhyde. On essore, on liquéfie les cristaux recueillis, et on purifie par distillation sous pression réduite. L'acide diisoamylacétique passe à 157-158° sous 12 mm.; il cristallise par refroidissement et fond alors à 46-47° en tube capillaire (2).

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,2397	
CO ²	0,6358	
H ² O.....	0,2655	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹² H ²⁴ O ² .
C 0/0.....	72.43	72
H 0/0.....	12.30	12

On a tenté la préparation de quelques sels de l'acide diisoamylacétique.

Pour obtenir le sel de potassium, on neutralise 5 gr. d'acide, maintenu liquide au bain-marie, par 21^{cc},5 d'une solution normale de potasse, en présence de phtaléine. On évapore à sec, et on reprend par l'alcool bouillant pour éliminer le carbonate de potassium; on filtre et on évapore dans le vide sulfurique la solution

(1) SOMMELET, *Thèse Doct. Sc.*, p. 71, 1906.

(2) H. FOURNIER, *C. R.*, t. 128, p. 1289.

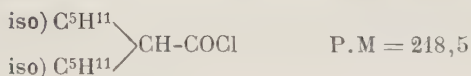
alcoolique filtrée. Le sel de potassium présente l'aspect de croûtes très hygrométriques.

Pour préparer le sel ammoniacal, on fait passer du gaz ammoniac desséché, dans une solution benzénique d'acide. On obtient une masse de cristaux blancs qu'on essore ; ce sel, conservé sur le chlorure de calcium, se dissocie peu à peu.

A l'aide du sel ammoniacal, on a essayé, par double décomposition avec une solution de sulfate de cuivre, d'avoir le diisoamylacétate de cuivre ; après évaporation dans le vide sulfurique, on obtient un produit visqueux qu'on ne peut faire cristalliser.

Le sel de calcium au contraire, est stable, et a été obtenu par double décomposition du diisoamylacétate de sodium et du chlorure de calcium ; il constitue des croûtes blanches anhydres (1).

Préparation du chlorure de diisoamylacétyle.



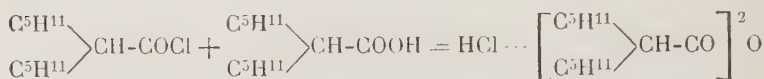
Le chlorure de diisoamylacétyle a été obtenu en faisant réagir le pentachlorure de phosphore sur l'acide diisoamylacétique ; le trichlorure de phosphore, employé dans ce but, n'a pas donné le produit attendu avec un rendement suffisant.

1° *Action du trichlorure de phosphore sur l'acide diisoamylacétique* (2). — On chauffe dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux, pendant 5 heures au bain-marie à 70°, 20 gr. d'acide diisoamylacétique et 5^{gr},5 de trichlorure de phosphore. Il se forme un dépôt abondant et gélatineux, de couleur rouge orangé ; le liquide surnageant est orangé et renferme du phosphore rouge en suspension. On décante la partie liquide et on la soumet à la distillation fractionnée sous pression réduite ; on recueille, sans point fixe, entre 85 et 160° sous 18 mm., un liquide à odeur d'hydrocarbure qui fixe très aisément le brome. De 160° à 170°, il passe de l'acide diisoamylacétique qui n'a pas été transformé, et au-dessus de 170° il reste un abondant résidu visqueux non distillable sans décomposition. L'opération n'ayant pas donné de quantité appré-

(1) SOMMELET, *Thèse Doct. Sc.*, p. 71, 1906.

(2) H. FOURNIER, *C. R.*, t. 128, p. 1289.

chable de chlorure d'acide, j'ai pensé que le chlorure formé primitivement avait dû se transformer en anhydride de l'acide diisoamylacétique, en réagissant sur une partie de ce dernier. Pour m'assurer de la nature du composé indistillable, je l'ai soumis aux traitements suivants : on le fait d'abord bouillir avec de l'eau pendant 2 heures à reflux, mais il ne se produit aucune modification sensible. Après avoir alors extrait à nouveau le produit, on le chauffe quelques heures avec un excès de potasse alcoolique ; on évapore l'alcool, on reprend par l'eau et on filtre au papier mouillé. Le filtrat limpide à réaction alcaline est additionné d'acide chlorhydrique jusqu'à acidité ; il surnage une huile qu'on enlève par l'éther ; on évapore l'éther et on rectifie le résidu sous pression réduite ; on obtient à 165-167° sous 22 millimètres un produit liquide qui cristallise peu à peu ; c'est de l'acide diisoamylacétique. La chloruration par le trichlorure de phosphore, au lieu de donner le chlorure d'acide, semble donc donner naissance à l'anhydride diisoamylacétique ; la formation de ce dernier peut être expliquée par la réaction du chlorure d'acide formé en premier lieu sur une partie de l'acide resté libre, d'après l'équation :



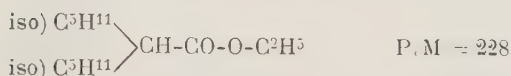
2° *Action du pentachlorure de phosphore sur l'acide diisoamylacétique.* — La chloruration par le pentachlorure de phosphore, contrairement à ce qui se passe avec le trichlorure, fournit avec un excellent rendement le composé que l'on veut préparer. On broie au mortier 15 gr. d'acide diisoamylacétique avec 17 gr. de pentachlorure de phosphore ; on introduit la masse pâteuse dans un ballon et on chauffe 3 heures à 80°, à reflux. On recueille le produit liquide formé et on le purifie par fractionnement sous pression réduite. On obtient 16 gr. de produit à 116-117° sous 15 mm., soit un rendement de 97 0/0 du rendement théorique. On conserve le chlorure en tubes scellés.

On a fait le dosage de chlore par le procédé de Carius.

Substance.....	0,5782	
AgCl.....	0,3810	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ¹² H ²³ OCl.
Cl 0/0.....	16.38	16.24

Au moyen du chlorure de diisoamylacétyle, on a préparé les éthers éthylique et isoamylacétique de l'acide diisoamylacétique, et au moyen de l'ammoniaque et de l'aniline, respectivement son amide et son anilide.

Diisoamylacétate d'éthyle.

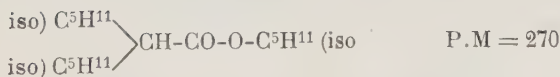


Dans un ballon, munis d'un réfrigérant à reflux, on pèse 2^{gr},30 d'alcool éthylique récemment distillé sur le sodium ; on introduit par petites fractions, et en refroidissant chaque fois 5 gr. de chlorure de diisoamylacétyle ; on laisse en contact pendant 6 heures à froid, puis on chauffe pendant 1 heure au bain-marie. On verse le liquide dans l'eau, et on épuise par l'éther ; celui-ci est lavé à l'eau ammoniacale pour enlever l'acide diisoamylacétique, séché et évaporé. On distille sous pression réduite le résidu ; et l'éther sel cherché bout à 124-126° sous 18 mm.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,2229	
CO ²	0,6033	
H ² O.....	0,2489	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁴ H ²⁸ O ² .
C 0/0.....	73.81	73.68
H 0/0.....	12.46	12.28 -

Diisoamylacétate d'isoamyle.



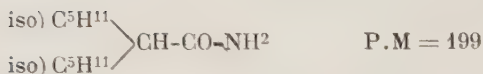
L'opération a été conduite comme pour l'éther éthylique ; on a fait réagir peu à peu 4^{gr},50 de chlorure de diisoamylacétyle sur 3^{gr},60 d'alcool isoamylique récemment rectifié ; l'alcool employé est l'alcool isoamylique de fermentation qui bout à 130-130°,5. On

extrait l'éther à la manière habituelle : après rectification sous pression réduite, on a un liquide qui passe à 150-151° sous 16 mm.

L'analyse a donné les résultats suivants :

Substance.	0,1630	
CO ²	0,4527	
H ² O.	0,1901	
	Trouvé.	Calculé pour C ¹⁷ H ³⁴ O ² .
C 0/0.	75.73	75.55
H 0/0.	12.95	12.59

Diisoamylacétamide.



On dissout dans le benzène sec du chlorure de diisoamyle ; puis dans la solution obtenue, on fait passer jusqu'à refus un courant de gaz ammoniac desséché, en ayant soin de refroidir le matras par un courant d'eau (1). Le liquide se prend en masse. On évapore le benzène au bain-marie ; on broie le résidu avec de l'eau pour éliminer le chlorhydrate d'ammoniaque formé ; on essore et on dessèche dans le vide sulfurique. L'amide est très soluble dans l'alcool absolu bouillant, mais ne se dépose pas par refroidissement de la solution. Pour le purifier, on le dissout dans le benzène bouillant et on filtre rapidement ; on refroidit la solution benzénique et il se dépose de fins cristaux blancs qu'on essore et dessèche dans le vide sulfurique.

Le point de fusion au tube capillaire est de 118-119° (115° d'après H. Fournier) et de 117° au bloc Maquenne.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Substance.	0,1971
CO ²	0,5310
H ² O.	0,2339

(1) H. FOURNIER, *C. R.*, t. 128, p. 1289.

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{25}ON$.
C 0/0.....	73.47	73.86
H 0/0.....	13.18	12.56

Le dosage d'azote a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,4850	
Volume d'azote.....	29 ^{cc} ,5	
H.....	753 mm.	
t.....	18°	
	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{25}ON$.
N 0/0.....	6.92	7.03

Diisoamylacétanilide.



On dissout 1^{gr},92 d'aniline pure dans 10 cc. de benzène sec ; d'autre part, on dissout 2^{gr},18 de chlorure de diisoamylacétyle dans 10 cc. de benzène sec ; on verse peu à peu, et en refroidissant la solution d'aniline dans celle du chlorure ; on laisse en contact pendant 6 heures. On essore les cristaux formés et on les dessèche dans le vide sulfurique. On les redissout dans le benzène bouillant et on filtre pour séparer le chlorhydrate d'aniline. Par refroidissement de la solution benzénique, il se dépose de fines aiguilles incolores qu'on essore et met à dessécher dans le vide sulfurique.

Le point de fusion au tube capillaire est de 122-123°, et de 120° au bloc Maquenne.

L'analyse élémentaire a donné les résultats suivants :

Substance.....	0,2209	
CO ²	0,6399	
H ² O.....	0,2203	
	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{25}ON$.
C 0/0.....	79,26	78,54
H 0/0.....	11,08	10,54

Le dosage d'azote a donné les résultats suivants :

Substance.	0,6734	
Volume d'azote.	31 ^{cc} ,2	
H.	750 mm.	
t.	18°	
		Calculé
	Trouvé.	pour C ¹⁸ H ²⁰ ON.
N 0/0.	5.26	5.09

CONCLUSIONS

1° En résumé, j'ai préparé l'aldéhyde dipropylacétique par action de l'acide formique cristallisable sur le dipropyléthoxyméthylcarbinol ; j'ai étudié la marche de cette réaction, et tenté de caractériser le produit intermédiaire entre l'aldéhyde et l'alcool tertiaire, sans pouvoir préciser exactement sa nature ; toutefois l'hypothèse de la formation d'éther oxyde vinylique est la plus vraisemblable.

En faisant réagir sur l'aldéhyde dipropylacétique le bromure d'éthylmagnésium, j'ai obtenu le propyl-4-heptanol-5.

A l'aide de cet alcool j'ai préparé quatre éthers-sels :

L'éther acétique ;

L'éther butyrique ;

L'éther benzoïque ;

L'éther métanitrobenzoïque.

2° D'autre part, j'ai préparé l'aldéhyde diisoamylacétique, par action de l'acide oxalique desséché sur le diisoamyléthoxyméthylcarbinol, mais je n'ai pu obtenir une quantité isolable du composé intermédiaire entre l'aldéhyde et l'alcool tertiaire.

La condensation de l'aldéhyde diisoamylacétique et du bromure d'éthylmagnésium m'a fourni le diméthyl-2.8-propyl-5-ol-5,-nonane.

L'hydrogénation de l'aldéhyde diisoamylacétique par la méthode de Sabatier m'a conduit au diméthyl-2.8-méthylol-5-nonane, dont j'ai préparé les éthers acétique et métanitrobenzoïque.

L'oxydation de l'aldéhyde diisoamylacétique m'a donné l'acide diisoamylacétique, dont j'ai préparé les éthers éthylique et isoamylique d'une part ; et le chlorure d'autre part, avec lequel j'ai obtenu l'amide et l'anilide diisoamylacétiques.

Ainsi donc l'étude de ces trois termes principaux : alcool primaire, aldéhyde et acide, constitue l'histoire d'une série à laquelle je propose de donner le nom de série isolaurique.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la thèse,
BÉHAL.

Vu :
Le Directeur de l'École,
GUIGNARD.

Vu et permis d'imprimer :
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris.
LIARD.

Imp. PAUL DUPONT, 4, rue du Bouloi. — Paris. — 1791.12.10. (Cl.)-
